

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 60-238489  
(43) Date of publication of application : 27.11.1985

---

(51) Int. Cl. C23C 26/02  
B23K 15/00  
B23K 26/00  
C22C 1/02

---

---

(21) Application number : 59-093901 (71) Applicant : DAIKI GOMME KOGYO KK  
HASHIMOTO KOJI  
(22) Date of filing : 12.05.1984 (72) Inventor : HASHIMOTO KOJI  
KUMAGAI NAOKAZU  
ASAMI KATSUHIKO

---

(54) FORMATION OF METALLIC COATING LAYER ON SURFACE

(57) Abstract:

PURPOSE: To form easily a uniform metallic coating layer in optional composition on the surface of a substrative metal by placing a thin metallic plate having specified properties on the surface of a substrative metallic material, and irradiating the plate with a high-energy density beam while controlling the energy density and irradiating time.

CONSTITUTION: A thin film of an Fe-Cr-Ni-P-C alloy in 20W30 $\mu$ m thickness is placed on an Ni plate as a substrative metal, and liquid paraffin is interposed in-between. A high-energy density beam such as a laser and an electron beam is irradiated in a vacuum vessel to partially melt the alloy thin film, and a molten thin film of the alloy is formed while forming an alloy of both Ni and alloy between the substrative Ni and the alloy. Or the third metal which can be easily cemented to the surface of the substrative metal is previously plated on the surface of the substrative metal, the alloy thin film is placed thereon, and a beam is irradiated. The energy density and irradiation time are controlled, and an amorphous Fe-Cr-Ni-P-C alloy coating layer having excellent corrosion resistance, toughness, and strength is formed.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-238489

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)11月27日

C 23 C 26/02  
B 23 K 15/00  
C 22 C 26/00  
C 22 C 1/02

7141-4K  
7727-4E  
7362-4E  
8019-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 表面被覆金属層の作製する方法

⑭ 特 願 昭59-93901

⑮ 出 願 昭59(1984)5月12日

⑯ 発 明 者	橋 本	功 二	泉市奨監2丁目25-5
⑯ 発 明 者	熊 谷	直 和	松戸市北松戸1-9-5
⑯ 発 明 者	浅 見	勝 彦	仙台市太白2-5-3
⑰ 出 願 人	大機ゴム工業株式会社		東京都港区新橋2丁目16番1号
⑰ 出 願 人	橋 本	功 二	泉市奨監2-25-5
⑰ 代 理 人	弁理士	八木田 茂	外2名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面被覆金属層の作製する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下地金属材料に、必要な成分を含む金属薄板を重ね、ひきつづき行い高エネルギー密度ビーム照射の際上記金属薄板が下地金属から剝離せずかつ高エネルギー密度ビーム照射によつて生ずる溶融部の熱が下地金属にも吸収されるように、真空中あるいは不活性気体中で加熱することによつて上記金属薄板と下地金属を接合させたのち、表面を溶融急冷することによつて合金化・均質化するために、上記金属薄板上よりレーザービームあるいは電子ビームなど高エネルギー密度ビームを照射する際、被照射体あるいはビームを移動させて、被照射体表面の局部へのビーム照射時間を制御することによつて、溶融層の厚さ、組成、溶融時間を制御して溶融急冷することにより所定の組成と厚さの均質な表面被覆金属層を作製する方法。

(2) 必要な成分を含む金属薄板および下地金属

の両者と高温で接合しやすい金属をあらかじめメッキなどによつて下地金属上に被覆し、これに金属薄板を重ね、ひきつづき行い高エネルギー密度ビーム照射の際上記金属薄板が、あらかじめメッキなどによつて下地金属に被覆した金属から剝離せずかつ高エネルギー密度ビーム照射によつて生ずる溶融部の熱が下地金属にも吸収されるように、真空中あるいは不活性気体中で加熱することによつて、上記金属薄板とあらかじめメッキなどによつて下地金属に被覆した金属と下地金属の3者を接合させたのち、表面を溶融急冷することによつて合金化均質化するために、上記金属薄板上よりレーザービームあるいは電子ビームなど高エネルギー密度ビームを照射する際、被照射体あるいはビームを移動させて、被照射体表面の局部へのビーム照射時間を制御することによつて、溶融層の厚さ・組成・溶融時間を制御して溶融急冷することにより、所定の組成と厚さの均質な表面被覆金属層を作製する方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、通常の金属材料上に任意の組成の均一な表面被覆金属層を作製する方法に関するものである。

元来、金属材料が具備することを要求される特性の中には、金属材料の表面層のみが保有していれば十分であつて必ずしも金属材料全体が備えている必要のない性質がたくさんある。このような特性を金属材料の表面に付与する表面被覆層の作製には、従来、溶融メッキ、化学メッキ、電気メッキ、拡散浸透メッキ、気相メッキ、真空メッキ等の各種メッキ法あるいは溶射法などが行われている。しかし、これらの方法で被覆できる金属の多くは単体であり、また被覆できる金属の種類に限界があつて、多くの場合欠陥の密度が高く、均一被覆とはなり難いだけでなく、下地金属材料との密着性が不十分なことも多い。したがつて、従来の方法で作製された表面被覆層には高強度、高靱性、高耐食性、特殊な表面活性を期待することは困難である。

一方、レーザービーム、電子ビーム等の高エネ

ルギー密度ビームは、エネルギー密度と照射時間を適当に制御することによつて、どのような表面金属層であろうと局部的に溶融するのに適している。したがつて、下地金属表面にあらかじめ必要な成分の金属を元とえ多相で不均一であつてもまた数層であつても、密着して被覆したのち、高エネルギー密度ビームを照射して、必要な場合は下地金属の一部も含めて所定の深さ溶融すると必要な組成の均一な溶融合金が生ずる。この溶融合金の体積は、きわめて小さいのでその部分に高エネルギー密度ビームが照射されなくなるとまわりの固体金属に溶融合金の熱が奪われて急冷されるので、溶融状態の均一組成のまま急冷されて均一固体となる。本発明者らはこのような高エネルギー密度ビームの特性を活用して、下地金属にあらかじめ必要な成分を含む金属薄板を密着被覆し、被覆金属薄板の上から高エネルギー密度ビーム照射をビームあるいは被照射体を移動しつつ行つて下地金属に密着して所定の組成と厚さの金属層を作りうることを見出し、本発明に到達したもので

ある。

特定の性質を備えた表面は、しばしば複雑な表面組成で実現する。したがつて、単純な実用金属材料を下地金属として、このような複雑な組成の均質な表面被覆を実現するには、下地金属にあらかじめ必要な組成の金属薄板を貼り付けておくのが1つの方法である。この場合、あらかじめ貼り付けておく金属薄板の平均組成は、高エネルギー密度ビームを照射したとき金属薄板を溶融・急冷することによつて均一化するあるいは下地金属の一部も含めて溶融・合金化・急冷することによつて均一化すれば、所定の組成の表面層になるように決めておく必要がある。また、これに表面から高エネルギー密度ビームを照射する場合、金属薄板の下地金属に対する密着性が不十分であると高エネルギー密度ビーム照射による熱はほとんどすべて金属薄板にのみ吸収され下地金属には伝わらないため、表面金属薄板のみが溶融し表面張力によって丸くなるため表面被覆層が得られない。

したがつて本発明の第1の発明においては高エ

ネルギー密度ビーム照射処理前に金属薄板を下地金属に重ねて、真空中あるいは不活性気体中で金属薄板の融点近傍まで加熱して、金属薄板と下地金属の境界には両者の合金層が生ずる程度に接合させておくことが第1の特徴であり、第2の特徴は金属薄板を接合した被照射体に被照射体かビームのいずれかを移動させつつ高エネルギー密度ビームを照射して被照射体表面を走査し、走査速度を制御することによつて溶け込み深さ、したがつて合金化の程度を制御すると共に、急冷を保証し溶融合金が均質のまま固相となることを実現することである。

一方、金属薄板と下地金属を真空中あるいは不活性気体中で加熱して接合する場合、必要な接合が実現するかどうかは両者のぬれ性、両者の間に固溶体ができやすいかどうかなど複雑な要因に左右される。このため例えば金属薄板を十分に溶融させるほど加熱しても下地金属との間に必要な接合が実現しない場合もあり、また両者の間に合金が生ずることが返つて両者の境界を不連続なものと

してしまい結果として上記金属薄板の厚さが不均一になつてしまう場合もある。したがつて本発明の第2の発明においては、金属薄板と下地金属の両者と高温において接合しやすい第3の金属をあらかじめ下地金属に薄く被覆しておき、この第3の金属を介して金属薄板と下地金属の間に必要な接合を行い高エネルギー密度ビーム照射処理を行うことを要旨としている。

なお第1および第2の発明において下地金属と金属薄板を加熱接合する際、流動パラフィンのような粘性のある液体を下地金属に塗布し、これに金属薄板を重ねておくと、真空にしたり不活性ガスと置換したり炉内で加熱したりする際、下地金属から金属薄板が脱落し難く取扱いが容易になると共に、加熱によつて蒸発して還元性雰囲気を作るため接合に有効に働くなどの利点があり、またフラックスを用いることも有効である場合があるので、必要に応じて粘性液体やフラックスの塗布を行うことが望ましい。また、本発明の第2の発明において下地金属にあらかじめ金属を被覆する

方法には熔融メッキ、化学メッキ、電気メッキ、拡散浸透メッキ、気相メッキ、真空メッキ等の各種メッキ法あるいは溶射法など下地金属に別種金属を薄く被覆する方法であればどのような方法も採用しうる。

更に下地金属に重ねる金属薄板は、複雑な組成のものである場合もあり、溶解、鍛造、鍛造、圧延のような通常の工程によつて金属薄板が得難い場合も想定される。このような場合には、固溶限が拡大し、薄板が作製しやすい超急冷法を採用し、高速回転する円筒の内壁または外壁に熔融金属を吹きつけ、直接金属薄板を作製する方法を用いると良い。

このようにして、必要な成分組成の金属薄板を作製し、これと下地金属との間に必要な接合を実現できれば高エネルギー密度ビーム照射条件を制御することによつて所定の組成と厚さをもち均質な表面被覆金属層を実現しうるのが本発明である。

次に本発明を実施例によつて説明する。

#### 実施例1

超耐食非晶質 Fe-Cr-Ni-P-O 合金被覆を市販金属ニッケル上に実現する方法である。リン化鉄、白鉄、鉄、クロムを高周波炉で熔融し母合金を作製し、再熔融後片ロール法を用いて超急冷し、各種組成の Fe-Cr-P-O からなる幅1-5mm、厚さ20-30μm、長さ数mの金属薄板を得た。次いで幅約20mm長さ約60mm厚さ1mmおよび5mmの市販電解ニッケル板に流動パラフィンを塗布したのち、この上に上記 Fe-Cr-P-O 金属薄板を重ねた。これを石英管中におき真空にしたのち所定の温度の炉に短時間挿入して金属薄板部を熔融して下地金属ニッケル上に均一に広がらせたのち水入れして、Fe-Cr-P-O に下地金属ニッケルの一部が溶解した表面層を下地金属ニッケルに密着して作製した。この表面被覆層は多相できわめて脆く、耐食性も低いので、これを被照射体としてレーザービーム照射処理を施した。レーザービーム処理は、表面被覆層を上にして400mm/secで被照射体を移動させながら被照射体表面に焦点を結ぶ500WのCO<sub>2</sub>レーザービームを照

射して行つた。この場合、熔融幅は約0.2mmであつたので被照射体の長さ方向に被照射体を移動しながら被照射体の端から端までレーザービームを照射したのち、被照射体を幅方向に0.075mmずらして再び、被照射体を長さ方向に移動させながらレーザービームを照射した。この結果、熔融部の一部が互に重なり合うのでこの方法を被照射体表面全体に施すことによつて超耐食性を持ち高強度で高靱性を備えた均質な非晶質 Fe-Cr-Ni-P-O 合金被覆を金属ニッケルに密着して作製することができた。

#### 実施例2

実施例1に述べた金属被覆表面層を市販軟鋼上に作製した。実施例1に述べた各種組成の Fe-Cr-P-O 合金薄板を軟鋼上に接合することを試みたが密着性良く接合するのは困難であつた。したがつてあらかじめ軟鋼上に約3μmの厚さにニッケルメッキを施し、これに流動パラフィンを塗布し実施例1と同様に Fe-Cr-P-O 合金薄板との接合を行い、実施例1と同様にレーザービーム照

射処理を行つた。その結果超耐食性を持ち高強度で高靱性を備えた均質な非晶質 Fe-Cr-Ni-P-O 合金被覆を軟鋼に密着して作製することができた。

#### 実施例 3

非晶質 Pd-P 合金を市販金属ニッケルに被覆する方法である。自家製のリン化パラジウムと金属パラジウムを混合して高周波炉で熔融し母合金を作製し、再熔融後片ロール法を用いて超急冷し P 濃度の異なる Pd-P 合金を幅約 5 mm 厚さ約 10 μm の金属薄板として作製した。次いで幅約 20 mm 長さ約 60 mm 厚さ約 2 mm の市販電解ニッケル板に流動パラフィンを含布したのち、この上に上記 Pd-P 合金薄板を並べた。これを石英管におき真空にしたのち、所定の温度の炉に短時間挿入して、Pd-P 合金薄板部を熔融して下地金属ニッケル上に均一に広がらせたのち水焼入れして Pd-P 合金に下地金属ニッケルの一部が固着した表面層を下地金属ニッケルに密着して作製した。この表面被覆層はリン化パラジウムとパラジウム-ニッケル

固溶体の 2 相からなり、隙いため、これを被照射体としてレーザービーム照射処理を施した。レーザービーム処理は表面被覆層を上にして 100-800 mm/sec で被照射体を移動させながら被照射体の表面に焦点を結ぶ 300-500 W の CO<sub>2</sub> レーザービームを照射して行つた。この場合熔融幅は試料移動速度によつて変り 0.2-0.3 mm であつたので、被照射体の長さ方向に被照射体を移動しながら被照射体の端から端までレーザービームを照射したのち被照射体を幅方向に 0.075-0.2 mm 移動し、再び被照射体を長さ方向に移動させながらレーザービームを照射した。この結果、熔融部の一部が互に重なり合うのでこの方法を被照射体の表面全体に施すことによつて、高強度で均質な非晶質 Pd-Ni-P 合金被覆を下地金属に密着して作製することができた。

#### 実施例 4

実施例 3 に類似の非晶質 Pd-Ti-P 合金および Pd-Ni-Ti-P 合金被覆を市販金属チタンを下地として作製するものである。実施例 3 に記した

各種 P 濃度の Pd-P 合金薄板を流動パラフィンを含布した市販金属チタンに重ねて真空中あるいは不活性気体中で加熱すると低融点の Pd-P 合金が熔融すると共にチタンと反応して熔融合金とチタンとの境界に高融点の Pd-Ti 合金層が不規則に生成し、その後レーザービーム照射処理をしても均一合金が得難い。そこで市販金属チタン上にパラジウムあるいはニッケルをメッキし、流動パラフィンを含布したのち Pd-P 合金薄板を並べて石英管内に置き真空に引き所定の温度の炉に短時間挿入した。その結果、Pd-P 合金はメッキしたパラジウムやニッケルの上に均一に広がると共にチタンとメッキしたパラジウムやニッケルとの境界には薄い Pd-Ti あるいは Ni-Ti 合金層が生成し、結果として Pd-P 合金が均一な厚さに下地金属チタン上に Ni-Ti あるいは Pd-Ti 層を介して密着した。これに実施例 3 と同様なレーザービーム照射処理を施すことによつて、あらかじめパラジウムメッキした場合には Pd-Ti-P 合金がまたあらかじめ Niメッキをした場合は Pd-Ni-Ti-P 合金が均一

な厚さで均質な高強度非晶質合金被覆として下地金属チタン上に密着して作製された。

上記実施例に見られるとおり、本発明によつて、通常の金属材料の上に特殊な性質を備えた任意の組成の均質な表面被覆金属層を作製することが可能であり、通常の方法では特に実現が困難である非晶質合金被覆を作製することも可能である。

手続補正書(自発)

昭和59年7月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第 93901号

2. 発明の名称

表面被覆金属層を作製する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区新橋二丁目1番1号

名称 大機ゴム工業株式会社

外1名

4. 代理人

〒105 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号  
物産ビル別館 電話(591)0261

(6645) 氏名 八木 茂



5. 補正の対象

明細書の発明の名称及び特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の発明の名称を「表面被覆金属層を作製する方法」と補正する。

(2) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

2. 特許請求の範囲

(1) 下地金属材料に、必要な成分を含む金属薄板を重ね、ひきつづき行い高エネルギー密度ビーム照射の際上記金属薄板が下地金属から剥離せずかつ高エネルギー密度ビーム照射によつて生ずる溶融部の熱が下地金属にも吸収されるように、真空中あるいは不活性気体中で加熱することによつて上記金属薄板と下地金属を接合させたのち、表面を溶融・急冷することによつて合金化・均質化するために、上記金属薄板上よりレーザービームあるいは電子ビームなど高エネルギー密度ビームを照射する際、被照射体あるいはビームを移動させて、被照射体表面の局部へのビーム照射時間を制御することによつて、溶融層の厚さ、組成、溶融時間を制御して溶融・急冷することにより所定の組成と厚さの均質な表面被覆金属層を作製する方法。

(2) 必要な成分を含む金属薄板および下地金属の両者と高温で接合しやすい金属をあらかじめメッキなどによつて下地金属上に被覆し、これに金

属薄板を重ね、ひきつづき行い高エネルギー密度ビーム照射の際上記金属薄板が、あらかじめメッキなどによつて下地金属に被覆した金属から剥離せずかつ高エネルギー密度ビーム照射によつて生ずる溶融部の熱が下地金属にも吸収されるように、真空中あるいは不活性気体中で加熱することによつて、上記金属薄板とあらかじめメッキなどによつて下地金属に被覆した金属と下地金属の三者を接合させたのち、表面を溶融・急冷することによつて合金化・均質化するために、上記金属薄板上よりレーザービームあるいは電子ビームなど高エネルギー密度ビームを照射する際、被照射体あるいはビームを移動させて、被照射体表面の局部へのビーム照射時間を制御することによつて、溶融層の厚さ、組成、溶融時間を制御して溶融・急冷することにより、所定の組成と厚さの均質な表面被覆金属層を作製する方法。